

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 345 599**

21 Número de solicitud: 200930012

51 Int. Cl.:

C01B 39/26 (2006.01) **B01J 29/40** (2006.01)

C01B 39/38 (2006.01) **B01D 53/38** (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **26.03.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2010**

Fecha de la concesión: **11.07.2011**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **21.07.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
21.07.2011

73 Titular/es: **Universidad del País Vasco - Euskal
Herriko Unibertsitatea
Bº Sarriena, s/n
48940 Leioa, Bizkaia, ES**

72 Inventor/es: **Aranzabal Maiztegui, Asier;
Iturbe Vallejo, Deiene;
González Marcos, María del Pilar;
González Marcos, José Antonio;
González Velasco, Juan Ramón y
Romero Sáez, Manuel**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

54 Título: **Procedimiento para la preparacion de una estructura monolitica a basede zeolita.**

57 Resumen:

Procedimiento para la preparación de una estructura monolítica a base de zeolita.

La invención describe un procedimiento para la preparación de un monolito a base de zeolita que comprende las etapas de mezclar en seco partículas de zeolita y un aglomerante temporal hasta su homogeneización; adicionar dispersión de sílice y agua; amasar en húmedo y mezclado de alta cizalla hasta obtener una pasta homogénea; moldear por extrusión la pasta resultante de la etapa anterior; secar el molde obtenido de forma controlada; y oxidar a alta temperatura para obtener el monolito. La invención describe asimismo el empleo de dicho monolito como catalizador, como soporte de catalizador para la conversión química de los componentes gaseosos o como adsorbente para la separación físico-química de uno o varios componentes de una mezcla de gases.

ES 2 345 599 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de una estructura monolítica a base de zeolita.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de estructuras monolíticas de zeolita o tamices moleculares útiles en general como catalizadores y soportes para catalizadores. En particular el procedimiento comprende la preparación de una pasta homogénea que comprende zeolita, un aglomerante temporal, una suspensión de sílice y agua, y su extrusión para conformar dichas estructuras monolíticas por ejemplo las denominadas de tipo panel de abeja (“honeycomb”). Dichas estructuras presentan una elevada superficie específica, y una alta resistencia a la compresión y pueden ser empleadas en cualquier proceso químico como catalizadores o adsorbentes, y particularmente en depuración de gases contaminantes.

15 **Antecedentes de la invención**

Durante las últimas décadas, la relevancia de las zeolitas como catalizadores y adsorbentes en la industria química para la obtención de nuevos productos químicos, así como para la purificación de corrientes líquidas y gaseosas contaminantes, ha aumentado de forma importante, debido a su estructura porosa, propiedades ácidas, buena estabilidad térmica y capacidad de intercambio iónico.

El empleo de lechos fijos de catalizador/adsorbente en aplicaciones industriales está desaconsejado, debido a que producen pérdidas de carga insostenibles en el sistema. Por esta razón, los lechos fijos de los catalizadores en forma de pastillas están siendo sustituidos por estructuras monolíticas compuestas por multitud de canales paralelos de paredes delgadas, en las que el flujo se produce a la largo de estos canales. A estas estructuras, por su apariencia, también se les denomina “panal de abeja” (“honeycomb”).

Existen métodos para preparar un monolito de superficie zeolítica que consisten en sintetizar la zeolita “*in situ*” sobre la superficie de un monolito ya conformado. Otros métodos se basan en depositar una zeolita previamente sintetizada sobre la superficie de un monolito ya conformado mediante el procedimiento que se conoce como recubrimiento (“washcoat”). Estos métodos presentan ciertas dificultades para conseguir sintetizar la zeolita de modo uniforme a lo largo de todos los canales del monolito y para adherir suficientemente la zeolita a la superficie. En cualquiera de los casos, una pequeña pérdida de material supone la pérdida de eficiencia en el correspondiente proceso de aplicación y por tanto una importante desventaja.

Un método alternativo para introducir la fase activa en el monolito se basa en la extrusión directa de la zeolita. Este método presenta la ventaja de que la fase activa se distribuye uniformemente en todo el monolito y es posible soportar una pequeña pérdida de material zeolítico superficial sin afectar a la efectividad y durabilidad.

Los óxidos de elevada superficie específica tales como los óxidos de aluminio, titanio, zirconio, o silicio pueden ser preparados por extrusión en soportes catalíticos de alta resistencia tipo estructuras en forma de “panal de abeja”. Las zeolitas por el contrario son significativamente más difíciles de conformar en este tipo de estructuras complejas. Por ello se han ido desarrollando diversas aproximaciones para solventar esta dificultad.

Recientemente en relación con la preparación de estructuras monolíticas se ha descrito en el estado de la técnica la incorporación a las mismas de aglomerantes permanentes tales como óxidos de silicio, aluminio, titanio etc., en su estado seco en la preparación. La incorporación de estos aglomerantes permanentes conduce a estructuras con mayores resistencias mecánicas, especialmente, si dichos aglomerantes permanentes se incorporan en forma de precursores de los mismos.

La patente EP 0 197 645 describe el uso de resinas de silicona como precursores de aglomerantes permanentes las cuales se disuelven en un solvente o mezcla de solventes de alcohol y agua, tales como alcohol metílico, alcohol etílico o alcohol isopropílico. Sin embargo el uso de dichos disolventes presenta desventajas debido a que se generan vapores de elevada toxicidad e inflamabilidad durante el proceso de preparación de las estructuras monolíticas.

La patente US 5,492,883 describe un procedimiento alternativo para proporcionar estructuras monolíticas a partir de zeolitas que comprende etapas convencionales de extrusión y sinterización, y que utiliza, como precursor del aglomerante permanente, una emulsión acuosa de resina de silicona. Sin embargo, el uso de las resinas de silicona, debido a su naturaleza polimérica dificulta el control de la viscosidad de la pasta de zeolita, cuyo valor es crítico en el proceso de extrusión del monolito de zeolita. Además las resinas de silicona tienen un elevado coste.

Por tanto, a la vista de lo expuesto continúa existiendo en el estado de la técnica la necesidad de proporcionar un procedimiento alternativo de obtención de estructuras monolíticas que superen al menos parte de las desventajas mencionadas.

ES 2 345 599 B1

En este sentido, los inventores han descubierto sorprendentemente que el empleo de una suspensión coloidal de sílice como aglomerante permanente y el control de determinados parámetros durante el procedimiento, permite obtener estructuras monolíticas de zeolita con excelentes propiedades. En este sentido, las estructuras monolíticas obtenidas pueden ser utilizadas en una elevada variedad de aplicaciones, en especial como catalizadores, soportes de catalizadores o absorbentes.

Descripción de la invención

La invención se refiere en un aspecto a un procedimiento para la preparación de una estructura monolítica de zeolita que comprende las siguientes etapas:

- (1) mezclar en seco partículas de zeolita de tamaño inferior a $600\ \mu\text{m}$ y un aglomerante temporal hasta su homogeneización,
- (2) adicionar suspensión de sílice y agua manteniendo un valor del par motor entre 5-15 Nm, a una temperatura comprendida entre 10 y 25°C ,
- (3) amasar en húmedo y mezclar a alta cizalla hasta obtener una pasta homogénea manteniendo la temperatura comprendida entre 10 y 25°C ,
- (4) moldear por extrusión la pasta resultante de la etapa anterior manteniendo la temperatura de la extrusora entre 7 y 40°C ,
- (5) secar el molde obtenido aumentando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta un máximo de 120°C con una velocidad de calentamiento comprendida entre 0,01 y $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una disminución de la humedad relativa desde la humedad ambiente relativa hasta el 0%,
- (6) oxidar a alta temperatura aumentando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta un máximo de 1000°C con una velocidad de calentamiento comprendida entre 0,10 y $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Una estructura monolítica o monolito consiste, en general, en una pieza útil como catalizador, soporte de catalizador o adsorbente. Puede tener por ejemplo estructura tubular en cuyo caso puede operar en el interior de un conducto por el que circula un flujo de gas, interponiéndose al mismo y sirviendo como catalizador o soporte de catalizador de una reacción química o como adsorbente para eliminar o reducir su contenido en determinados compuestos.

En el procedimiento, en adelante procedimiento de la invención, la etapa (1) de mezclado en seco se puede llevar a cabo en una mezcladora convencional, a la que se añaden entre 85-98% en peso de zeolita y entre 2-15% en peso de aglomerante temporal, en forma de sólidos secos. Esta etapa se lleva a cabo a temperatura ambiente y a una velocidad de giro de las paletas de amasado típicamente comprendido entre 20 y 80 r.p.m. durante el tiempo necesario hasta alcanzar una distribución uniforme y homogénea del sólido.

En principio cualquier zeolita es útil para llevar a cabo la invención, como por ejemplo, y entre otras, ZSM-5, BETA, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, mordenita, H-ferrierita, H-offretita, Hyper Y, zeolita USY, faujasita, zeolita X, zeolita A, zeolita L, mazzite, EMC-2, MAPO-36, AIPO4-5, AIPO4-8, VPI-5, y sus combinaciones, así como cualquier zeolita natural, incluyendo chabazita, clinoptilolita, heroinita, estilbita, filipsita, huelandita, laumantita.

La etapa de mezclado en seco es importante para obtener un material lo más homogéneo posible. Para que el mezclado sea correcto, los materiales sólidos a mezclar deben tener una distribución de tamaños de partícula relativamente amplia, lo que mejora el empaquetamiento y reduce los huecos intersticiales. En este sentido es importante que la distribución de tamaño partículas de la zeolita sea lo suficientemente amplia para conseguir un buen empaquetamiento entre las partículas de zeolita y lo suficientemente grande respecto al tamaño de partícula del aglomerante permanente, para que éste genere más puntos de unión entre las partículas, y así confiera una resistencia mecánica superior.

Los inventores han determinado que las partículas de zeolita deben ser inferiores a $600\ \mu\text{m}$, con el fin de evitar la aparición de grietas y fracturas durante el secado. Sin embargo, para llegar a eliminar incluso las pequeñas fracturas por laminación es preciso trabajar con tamaños de partículas inferiores a $125\ \mu\text{m}$ de diámetro.

La Figura 1 muestra las distribuciones para las zeolitas empleadas según una realización particular del procedimiento de la invención. En ambos casos se observa que las zeolitas empleadas tienen un tamaño de partícula inferior a $80\ \mu\text{m}$, y una amplia distribución del tamaño de partícula, especialmente en el caso de la ZSM-5. Un método habitual para reducir el tamaño de partícula es la molienda de la zeolita.

ES 2 345 599 B1

Los aglomerantes temporales útiles en la presente invención son aglomerantes convencionales bien conocidos por un experto en la materia. Entre otros cabe citar, por ejemplo, los éteres de celulosa y sus derivados, como por ejemplo, metilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, hidroxibutilcelulosa, hidroxibutil metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropil metilcelulosa, hidroxietil metilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, así como almidones, dextrinas y sus mezclas. En una realización particular el aglomerante es metilcelulosa.

Después de la mezcla en seco y sin detener el proceso de amasado, se adiciona a la mezcladora, la suspensión de SiO_2 y la cantidad de agua adicional necesaria para poder obtener una pasta homogénea con propiedades reológicas adecuadas para su posterior extrusión. La cantidad de agua necesaria para alcanzar las propiedades reológicas adecuadas se determina fácilmente por un experto en la materia. En esta etapa (2) se obtiene una pasta precursora de los monolitos de zeolita cuya composición se muestra en la siguiente Tabla. Esta composición está constituida por una fase acuosa y una fase sólida que presenta la siguiente composición:

TABLA

Composición química fase sólida	(% peso)
Zeolita	73-88
Aglomerante temporal	2-7
SiO_2	10-25

La composición de zeolita, aglomerante temporal, agua y sílice coloidal establece las propiedades reológicas (plasticidad) de la pasta, que ha de ser adecuada para poder ser extruida a través de la boquilla de extrusión. Si la pasta es excesivamente viscosa taponará el cañón, mientras que si es poco viscosa se producen monolitos frescos que no resisten su propio peso tras la extrusión. En la Figura 2 se muestra la evolución del par motor con el tiempo y la adición de agua. Como puede observarse, la adición de agua produce un significativo aumento del par motor a corto plazo, se alcanza un valor máximo, y después disminuye hasta alcanzar un valor de equilibrio. Para una buena extrusión, el valor del par motor de equilibrio deberá estar dentro de un margen relativamente estrecho de valores, representado en la figura 2 por la zona sombreada en gris. El valor óptimo depende de la composición de la pasta, pero para pastas basadas en zeolitas los inventores han visto que se encuentra entre 5-15 Nm.

En el momento en el que se ponen en contacto el aglomerante temporal, por ejemplo metilcelulosa, y el agua, la viscosidad de la pasta, debido los efectos viscosos o de rozamiento, aumenta de tal manera que la temperatura de la pasta puede llegar hasta los 40°C , si no se controla. Esto provoca la evaporación del agua y una pasta más seca, con propiedades reológicas no adecuadas. Por tanto mediante un sistema de refrigeración se controla la temperatura de la amasadora para que permanezca entre $10\text{-}25^\circ\text{C}$. La velocidad de las palas se mantiene entre 20-70 r.p.m.

La cantidad de agua presente en la pasta precursora está comprendida entre 35-95% (% en peso con respecto al peso de fase sólida). La cantidad de agua está constituida por el agua presente en la propia suspensión de sílice y la cantidad de agua adicional añadida en esta etapa (2).

La suspensión de SiO_2 que se utiliza en el procedimiento de la presente invención tiene un pH alcalino, conocido también como sol básico, o un pH ácido, sol ácido. La suspensión presenta una concentración típica de entre 20% y 50% en peso de sílice con respecto al peso total de la suspensión; una viscosidad entre 4000 y 26000 MPa-s, una densidad entre 1200 y 1320 kg/m^3 medido a 25°C y contiene partículas con dimensiones del orden de nanómetros y con una superficie específica entre 125 y 550 m^2/g . En una realización particular la sílice coloidal seleccionada tiene un tamaño de partículas de 11,5 nm que resulta suficientemente pequeño, para que las partículas de sílice llenen los huecos entre las partículas de zeolita.

Estas suspensiones útiles para la puesta en práctica del procedimiento de la invención son comerciales, aunque pueden asimismo prepararse según se describe por ejemplo en la solicitud de patente WO99/01377.

En una realización preferente se utiliza una suspensión de sílice en agua que presenta una concentración del 40% en peso de sílice con respecto al peso total de la suspensión; un área superficial de aproximadamente 220 m^2/g ; un valor de pH de 9.8 y una densidad de 1300 kg/m^3 a 25°C . El tamaño medio de las partículas es de 11,5 nm.

El mezclado de alta cizalla tiene como fin romper los aglomerados inherentes al polvo o los formados durante el amasado y de eliminar las burbujas de aire que se hayan formado durante el mismo. Conviene que la viscosidad del

ES 2 345 599 B1

líquido sea alta, de forma que no se produzca la filtración del líquido, dando regiones sólidas más húmedas y otras menos húmedas. El mezclado de alta cizalla se realiza a temperatura ambiente (10-25°C) y la velocidad de giro de las paletas de amasado está típicamente comprendido entre 1 y 5 r.p.m. Se obtiene una pasta homogénea que se conforma en la siguiente etapa.

5 La etapa (4) comprende la conformación de la pasta homogénea resultante de la etapa (3) en la forma deseada de la pieza final o monolito mediante un proceso de extrusión con un tornillo sin fin que favorece el avance de la pasta por la boquilla de extrusión. En esta etapa cualquier extrusora convencional puede utilizarse. En una realización particular la pasta se extruye en una cabeza extrusora 19/20DN BRABENDER® de tornillo sencillo de 19 mm de diámetro y 20
10 D longitud, montado sobre la base de PLASTI-CORDER® PL-2000. La pasta se carga intermitentemente en una caja perpendicular al barril, donde es obligada mediante un émbolo vertical a entrar en el mismo. En el interior del barril, un tornillo sin fin hace avanzar la pasta hacia la salida. En la cabeza o salida de la extrusora se acoplan boquillas de distinta geometría para obtener la pieza con distinta sección (circular o cuadrada) y distintas densidades de celda (1-
15 62 celdas/cm²).

La pasta conformada que sale de la boquilla se recoge con una cinta transportadora cuya velocidad puede ser controlada, con el objetivo de evitar posibles deformaciones en el manejo del extruido para etapas posteriores del proceso.

20 Los inventores han visto que para la fabricación de un extruido de elevada calidad es necesario, además de una boquilla de diseño correcto, mantener un control de la plasticidad (viscosidad) de la pasta durante la extrusión, mediante el control de la temperatura.

Debido a los efectos viscosos o de rozamiento que se producen en la extrusión a través de la boquilla, un aumento de la temperatura excesiva provoca la evaporación del agua y una pasta más seca, imposible de extruir. Por el contrario, refrigerando el proceso, el extruido presenta un mínimo número de defectos superficiales, su resistencia en húmedo es máxima, las finas paredes pueden producirse sin cambios en sus dimensiones y el aglomerante (metilcelulosa) permanece sin migrar con el agua durante el secado. Por tanto mediante un sistema de refrigeración se controla la temperatura de la extrusora y se mantiene entre 7-40°C.

30 La velocidad de extrusión, si bien no afecta a la formación de la estructura a través de la boquilla, influye en la presencia de defectos en la misma. Elevando la velocidad de extrusión se consigue una densidad uniforme en el producto crudo extruido que facilita su manejo y evita la segregación posterior del aglomerante durante el secado. Por el contrario, las velocidades bajas facilitan la formación de vacíos en la estructura, porque se aplican presiones
35 menores de extrusión que no densifican el cuerpo cerámico.

Para poder seleccionar la velocidad óptima de extrusión, aquella que evita la aparición de defectos superficiales, hay que realizar ensayos a distintas velocidades registrando tanto el esfuerzo como la presión de extrusión, parámetros que nos permite controlar el proceso para cada composición. La relación entre ambos parámetros debe ser
40 lineal.

A elevadas velocidades de extrusión aumenta la aparición de defectos superficiales, específicamente los denominados “dientes del perro”.

45 Los inventores han determinado que la velocidad óptima de extrusión oscila típicamente entre 20-80 rpm.

Las piezas conformadas por extrusión se secan a continuación al aire de forma convencional utilizando un programa de temperatura y humedad adecuado que no altere su estructura física.

50 Uno de los problemas de la etapa de secado es que los aglomerantes orgánicos como la metilcelulosa tienden a migrar o moverse por la superficie cerámica durante el secado. Los principales problemas que conlleva la migración del aglomerante son que origina la no-uniformidad en la resistencia del cuerpo a lo largo de la sección transversal, generando regiones de debilidad en el cuerpo húmedo que queda expuesto a la ruptura y que genera problemas durante la calcinación debido a la formación de una película superficial.

55 El secado de un cuerpo cerámico supone el encogimiento de la estructura. Si este encogimiento no se produce de forma uniforme el cuerpo sufre tensiones desiguales provocando la aparición de deformaciones y fracturas. Generalmente el encogimiento se produce en las etapas iniciales del secado (bajas temperaturas) a medida que se evapora el agua interparticular. Por tanto se han de evitar programas de secado rápido y se han de controlar cuidadosamente la
60 temperatura y humedad para minimizar tensiones en la estructura.

El secado se puede llevar a cabo en una cámara de secado convencional que controla no sólo la temperatura sino también la humedad relativa de forma programada. Durante el secado la temperatura aumenta aproximadamente desde temperatura ambiente (20°C) hasta 120°C, con una velocidad de calentamiento comprendida entre
65 0,01 y 1,0°C/min. La humedad disminuye desde aproximadamente el 80% (humedad relativa ambiente) hasta el 0%.

ES 2 345 599 B1

En una realización particular la velocidad de calentamiento durante las etapas iniciales del secado se reduce preferiblemente hasta $0,15^{\circ}\text{C min}^{-1}$, manteniendo durante las mismas la humedad relativa por encima del 70%.

5 Todas las pruebas de secado realizadas a velocidades de calentamiento más altas, reflejan la presencia de este tipo de defectos. Por encima de los 40°C y hasta 60°C se puede aumentar algo la velocidad de calentamiento, pero aún así debe ser relativamente baja. Teniendo en cuenta estas consideraciones, en una realización particular se establece un ciclo de secado para tratar los extruidos en cuatro etapas (ver Ejemplo 1).

10 Finalmente la oxidación de las piezas conformadas se realiza de forma convencional a una temperatura superior a la temperatura a la cual el aglomerante temporal se quema u oxida, y se produce la transformación del aglomerante permanente. La temperatura debe ser, no obstante, inferior a la temperatura a la cual se puede alterar la estructura cristalina de la zeolita. En esta etapa se emplea una velocidad de calentamiento que no altera la estructura física de las piezas conformadas. Esta etapa se realiza en un equipo horno-mufla con un programador de velocidad de calentamiento. La temperatura durante la etapa de calcinación aumenta desde la temperatura ambiente hasta un máximo
15 generalmente de 1000°C , y las velocidades de calentamiento están comprendidas entre $0,10\text{-}20^{\circ}\text{C/min}$. En una realización particular las condiciones de esta etapa son las del ejemplo 1.

El procedimiento de la invención presenta entre otras las siguientes ventajas. No se utilizan disolventes orgánicos como en otros procedimientos del estado de la técnica, evitando así los problemas de toxicidad, medioambientales y
20 de inflamabilidad que su uso conlleva. Además evita el empleo de emulsiones acuosas de resinas de silicona como precursores de aglomerante permanente de elevado coste económico, disminuyendo así el coste de obtención de las estructuras monolíticas de zeolita. El control del procedimiento de obtención en particular de la extrusión es más sencillo; en este sentido la suspensión acuosa de sílice coloidal no modifica la viscosidad de la pasta, ya que el control de la misma se realiza añadiendo la cantidad adecuada de aglomerante temporal y agua. Sabiendo la cantidad de agua
25 necesaria para formar la pasta homogénea, únicamente se ha de calcular la cantidad adicional de agua a añadir tras haber añadido la suspensión coloidal de sílice, cuyo contenido en agua es conocido. Además, las resinas de silicona, debido a su naturaleza polimérica, proporcionan una viscosidad inherente que dificulta el cálculo de la cantidad de metilcelulosa y agua para obtener una viscosidad final adecuada.

30 La puesta en práctica del procedimiento de la invención proporciona un monolito de zeolita que constituye otro aspecto adicional de la invención.

La caracterización física y química del monolito de zeolita de la invención demuestra que se conservan las propiedades físico-químicas de cristalinidad, estructura porosa, acidez etc., de los materiales originales de partida. Además
35 el monolito presenta una resistencia mecánica a la Fuerza de Ruptura en Frío de entre $0,2$ y $2,0$ MPa, adecuada para su aplicación en cualquier proceso químico como catalizador o soporte de catalizador o incluso como adsorbente, por ejemplo en el tratamiento de emisiones de gases contaminantes. Las medidas de resistencia mecánica se realizaron sobre probetas cilíndricas según la Norma ASTM C133-97 las cuales se obtuvieron según el procedimiento de la invención.

40 La estructura monolítica puede tener diversas formas y dimensiones dependiendo de la aplicación a la que se destine, con sección, por ejemplo, circular o cuadrada entre otras, y una densidad comprendida entre 1 y 62 celdas/ cm^2 . En una realización particular la estructura monolítica presenta estructura de tipo "panal de abeja".

45 En otro aspecto adicional, la presente invención se refiere al empleo de la estructura monolítica obtenida según el procedimiento de la invención como catalizador y/o como soporte de catalizador para la conversión química de componentes gaseosos, o como adsorbente para la separación físico-química de uno o más componentes de una mezcla de gases, y en particular para el control de emisiones de gases contaminantes.

50 Los soportes pueden además presentar ingredientes catalíticamente activos dispersos en la estructura monolítica de zeolita. Estos ingredientes pueden adicionarse a la estructura mediante métodos convencionales del estado de la técnica. Típicamente la estructura monolítica de zeolita de la invención, y más en particular la de tipo panal de abeja se utiliza para el control de emisiones gaseosas en fuentes estacionarias de industria química o petroquímica. En este sentido su empleo permite el control de las emisiones gaseosas contaminantes, tales como hidrocarburos y sus
55 derivados, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, monóxido de carbono, y otros contaminantes. Asimismo el monolito de zeolita puede utilizarse en la conversión química de gases en industria química o petroquímica. En este sentido la estructura monolítica puede convertir catalíticamente determinados compuestos químicos en otros, antes de proceder a su eliminación, emisión a la atmósfera, o a su posterior procesamiento. Adicionalmente, debido a las características físico-químicas de la zeolita, la estructura monolítica de zeolita se puede utilizar como adsorbente para la separación
60 de componentes determinados en una mezcla gaseosa.

En una realización particular el monolito se utiliza para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y por tanto para disminuir el contenido de gases COVs de las emisiones contaminantes de gases industriales.

65 A continuación se presenta ejemplos de la invención que se exponen para una mejor comprensión de la invención y en ningún caso deben considerarse una limitación del alcance de la misma.

ES 2 345 599 B1

Ejemplos

Se prepararon monolitos de zeolita a partir de los siguientes componentes:

5

Polvo de zeolita NH₄-ZSM5

10	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	50
	Na ₂ O	0,05%
	Area superficial	425 m ² g ⁻¹

15

Polvo de zeolita NH₄-BETA

20	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	25
	Na ₂ O	0,05%
25	Area superficial	680 m ² g ⁻¹

25

Metil celulosa

30	Viscosidad	4.000 MPa·s, 2 % en H ₂ O(20 °C)
	Peso molecular	80.00 g mol ⁻¹

30

35

Sílice coloidal

40	Concentración	40 % en peso de suspensión en agua
	Peso molecular	60.08 g mol ⁻¹
	Area superficial	~220 m ² /g
45	pH	9.8
	Densidad	1300 kg m ⁻³ a 25 °C

40

45

50

55

60

65

ES 2 345 599 B1

Ejemplo 1

Preparación de un monolito

5 Se realizó un mezcla en seco de: zeolita BETA (CP814E de Zeolyst Internacional) y de metilcelulosa (M0512, Merck) en la proporción 28 : 1 mediante agitación mecánica. Posteriormente se adicionó una suspensión de SiO₂ (LUDOX HS-40, Aldrich) en un 17% de fase sólida y agua en un 49% en peso para obtener una pasta. La composición de dicha pasta fue la siguiente:

	Fase sólida, g	125
	NH ₄ -BETA, %	80
15	Metilcelulosa, %	3
	SiO ₂ , %	17
20	Fase líquida, g	120

25 A continuación, después del mezclado de alta cizalla la pasta homogénea obtenida se extruyó en una cabeza extrusora 19/20DN BRABENDER® de tornillo sencillo de 19 mm de diámetro y 20 D longitud, montado sobre la base de PLASTI-CORDER® PL-2000 haciéndola pasar a través de una boquilla diseñada para obtener estructuras monolíticas tipo “panal de abeja” con rendijas de 0,6 mm de anchura, que dan lugar a celdas cuadradas de 2,0 mm de lado y una densidad de 20 celdas·cm⁻².

30 Los monolitos obtenidos se secaron en una cámara de secado modelo Gallenkamp PLC de la marca Sanyo, con el programa de temperatura de la siguiente Tabla:

	Condiciones iniciales	Condiciones finales	Velocidad de calentamiento	
35	1ª etapa	20°C y %80 H.R.	40°C y %70 H.R.	0,15°C·min ⁻¹
40	2ª etapa	40°C y %70 H.R.	60°C y %50 H.R.	0,5°C·min ⁻¹
	3ª etapa	60°C y %50 H.R.	100°C y %0 H.R.	2,0°C·min ⁻¹
45	4ª etapa	110°C	110°C	120 minutos

H.R.: Humedad Relativa

50 A continuación los monolitos secos fueron sometidos a un tratamiento de oxidación en un horno de alta temperatura modelo 46100 de la marca Thermolyne con un programa de temperatura que se muestra en la siguiente Tabla y se obtuvieron los monolitos de la invención.

	Temperatura inicial °C	Temperatura final, °C	Velocidad de calentamiento	
55	1ª etapa	20	120	1,0°C·min ⁻¹
	2ª etapa	120	120	30 minutos
60	3ª etapa	120	400	1,0°C·min ⁻¹
	4ª etapa	400	400	30 minutos
65	5ª etapa	400	600	10°C·min ⁻¹
	6ª etapa	600	600	180 minutos

ES 2 345 599 B1

Ejemplo 2

La composición precursora descrita en el Ejemplo 1 se extruyó y se obtuvieron probetas cilíndricas macizas sobre las que se llevaron a cabo ensayos de resistencia mecánica según la Norma ASTM C133-97. Las probetas así preparadas para el ensayo presentaron una Fuerza de Ruptura en Frío de 0,71 MPa.

Ejemplo 3

Monolitos preparados según el ejemplo 1 fueron utilizados en el tratamiento de gases industriales contaminados con Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) halogenados.

Para tal fin se preparó una mezcla sintética de aire con 1000 ppm de 1,2-dicloroetano (DCE) -compuesto habitual en muchas corrientes de gases residuales en procesos que emplean hidrocarburos clorados volátiles- y se hizo pasar a través del monolito alojado en un reactor tubular, en cuyo interior la temperatura se aumentó gradualmente desde 200°C hasta 550°C. El 50% de conversión del DCE (parámetro empleado para comparar actividad entre catalizadores) se alcanzó a 255°C.

Ejemplo 4

Preparación de un monolito

Se realizó una mezcla en seco de: zeolita NH₄-ZSM-5 (CBV5524G de Zeolyst Internacional) y de metilcelulosa (M0512 Merck) se en la proporción 81 : 5 mediante agitación mecánica. Posteriormente se adicionó una suspensión de SiO₂ (LUDOX HS-40, Aldrich) en un 14% de fase sólida y agua en un 42% en peso para obtener una pasta. La composición de dicha pasta fue la siguiente:

30	Fase sólida, g	190
	NH ₄ -ZSM-5, %	81
	Metilcelulosa, %	5
35	SiO ₂ , %	14
	Fase líquida, g	79,8

A continuación, después del mezclado de alta cizalla la pasta homogénea obtenida se extruyó haciéndola pasar a través de una boquilla diseñada para obtener estructuras monolíticas tipo “panal de abeja” con rendijas de 0,6 mm de anchura, que dan lugar a celdas cuadradas de 2,0 mm de lado y una densidad de 20 celdas-cm⁻².

Los monolitos obtenidos se secaron y calcinaron de igual modo que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

La composición precursora descrita en el Ejemplo 4 se extruyó y se obtuvieron probetas cilíndricas macizas sobre las que se llevaron a cabo ensayos de resistencia mecánica según la Norma ASTM C133-97. Las probetas así preparadas para el ensayo presentaron una Fuerza de Ruptura en Frío de 0,48 MPa.

Ejemplo 6

Monolitos preparados según se describe en el ejemplo 4 fueron utilizados en el tratamiento de gases industriales contaminados con Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) halogenados. Para tal fin se preparó una mezcla sintética de aire con 1000 ppm de 1,2-dicloroetano (DCE), y se hizo pasar a través del monolito alojado en un reactor tubular, en cuyo interior la temperatura se aumentó gradualmente desde 200°C hasta 550°C, el 50% de conversión del DCE se alcanzó a 265°C.

65

ES 2 345 599 B1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un monolito a base de zeolita que comprende las siguientes etapas:

- (1) mezclar en seco partículas de zeolita de tamaño inferior a $600\ \mu\text{m}$ y un aglomerante temporal hasta su homogeneización,
- (2) adicionar dispersión de sílice y agua manteniendo un valor del par motor entre 5-15 Nm, a una temperatura comprendida entre 10 y 25°C ,
- (3) amasar en húmedo y mezclar a alta cizalla hasta obtener una pasta homogénea manteniendo la temperatura comprendida entre 10 y 25°C ,
- (4) moldear por extrusión la pasta resultante de la etapa anterior manteniendo la temperatura de la extrusora entre 7 y 40°C ,
- (5) secar el molde obtenido aumentando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta un máximo de 120°C con una velocidad de calentamiento comprendida entre 0,01 y $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una disminución de la humedad relativa desde la humedad relativa ambiente hasta el 0%,
- (6) oxidar a alta temperatura aumentando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta un máximo de 1000°C con una velocidad de calentamiento comprendida entre 0,10 y $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la composición precursora para preparar un monolito a base de zeolita está constituida por una fase sólida y una fase de agua, donde la fase sólida presenta la siguiente composición química expresada en % en peso:

Zeolita	73-88
Aglomerante temporal	2-7
SiO₂	10-25

y la cantidad de agua está comprendida entre 35-95% en peso con respecto al peso de la fase sólida.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el aglomerante temporal es metilcelulosa.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la zeolita es tipo ZSM-5 o BETA y el tamaño de partículas es inferior a $80\ \mu\text{m}$.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las partículas de sílice de la dispersión acuosa presentan un tamaño medio de partícula de 11,5 nm.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el mezclado de alta cizalla de la pasta se realiza manteniendo la velocidad de las paletas de amasado entre 1 y 5 r.p.m.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa de extrusión de la pasta se realiza con una velocidad de extrusión de entre 20 y 80 r.p.m.

8. Monolito obtenible según el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Empleo del monolito de la reivindicación 8, como catalizador, como soporte de catalizador para la conversión química de los componentes gaseosos o como adsorbente para la separación físico-química de uno o varios componentes de una mezcla de gases.

10. Empleo del monolito de la reivindicación 9, como catalizador, como soporte de catalizador o como adsorbente para el control de emisiones de gases contaminantes.

11. Empleo del monolito de la reivindicación 9, en el que el monolito reduce el contenido de gases orgánicos volátiles (COVs) de las emisiones contaminantes de gases industriales.

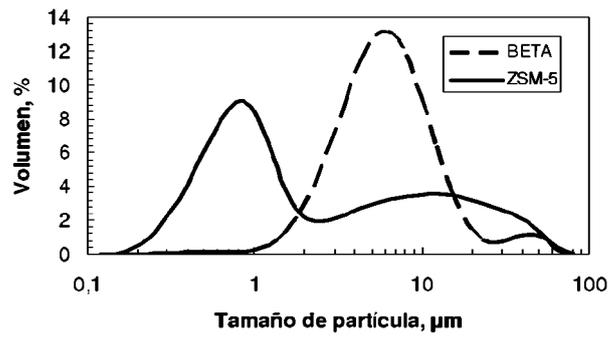


Figura 1

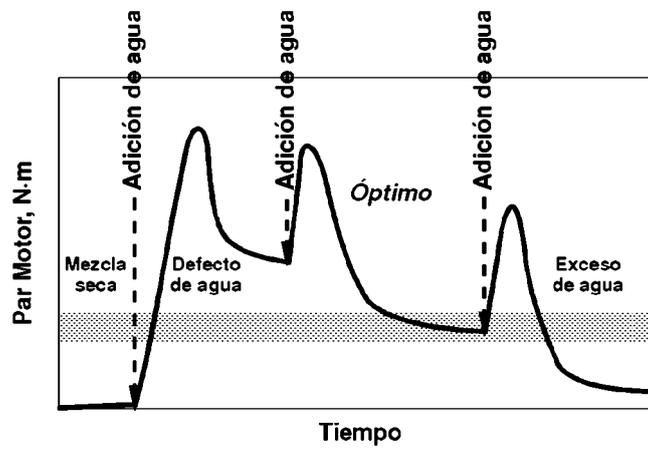


Figura 2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 345 599

② Nº de solicitud: 200930012

③ Fecha de presentación de la solicitud: 26.03.2009

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2007135637 A1 (BOSCH et al.) 14.06.2007, página 7, párrafos [0091-108]; página 9, párrafos [0138-0146]; ejemplo 2.	1-11
A	WO 2006026067 A1 (EXXON-MOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 09.03.2006, ejemplo 6.	1-11
A	GRANDE, C.A. et al. "Adsorption of propane and propylene in zeolite 4A honeycomb monolith" Chemical Engineering Science 26.01.2006 [online] Vol. 61 páginas 3053-3067; apartado 2.1.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

12.06.2010

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B 39/26 (2006.01)

C01B 39/38 (2006.01)

B01J 29/40 (2006.01)

B01D 53/38 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B01J, B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 200930012

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.06.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SÍ
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2007135637 A1	14-06-2007
D02	WO 2006026067 A1	09-03-2006
D03	Chemical Engineering Science Vol.61 páginas 3053-3067	26-01-2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de una estructura monolítica a base de zeolita o tamices moleculares y su uso como catalizador, soporte de catalizador o como adsorbente para separación de gases.

En el documento D01 se describe un procedimiento de moldeo por extrusión de zeolitas que comprende la mezcla en seco de zeolita ZSM-5, con metilcelulosa y una suspensión de SiO₂ (Ludox AS40) en una amasadora. A continuación, la adición de agua, la compactación de la mezcla resultante durante 60min y su extrusión a una presión de 45 bares. Finalmente, el secado a presión atmosférica a una temperatura de 120°C durante 16h y la calcinación durante 5h a una temperatura de 500°C (ejemplo 2).

El documento D02 se refiere a la obtención de tamices moleculares basado en el uso de resinas de silicona y la ausencia de disolventes orgánicos. El procedimiento de obtención de los mismos comprende la mezcla un 90% de zeolita ZSM-5 con un 10% de una resina polimérica de silicona en una mezcladora intensiva, la adición de un 56% de agua y un 1.5% de un aglomerante temporal (PVA), el amasado en forma de esferas y la extrusión de la mezcla resultante. Finalmente se seca a 121°C y somete a una primera etapa de calcinación a una temperatura de 482°C en atmósfera inerte durante 2h y una segunda etapa de calcinación a una temperatura de 583°C en una atmósfera oxidante (ejemplo 6).

En el documento D03 se estudia la adsorción del propano y el propileno sobre una estructura monolítica "panal de abeja" de la zeolita 4a. Dicha estructura se obtiene a partir de la mezcla de 100 partes de la zeolita 4A y 13 partes de metilcelulosa en una extrusora, su homogeneización, la inyección de 12 partes de éter de metilsiloxano y 52 partes de agua, el amasado de la mezcla resultante y sus extrusión a una velocidad de 50 r.p.m. Los monolitos resultantes se secan en un microondas y se calcinan a 650°C. De este modo, se obtiene una estructura monolítica con estructura de "panal de abeja" que presenta una densidad de 424 cpsi (apartado 2.1)

La diferencia entre el objeto de la presente invención y los documentos D01-D03 radica en que ninguno de los mismos divulga un procedimiento de obtención de estructuras monolíticas a base de zeolita que utilice una suspensión coloidal de sílice como aglomerante temporal y las condiciones experimentales reivindicadas, mejorando con ello las propiedades de las estructuras resultantes. Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho procedimiento a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-11 es nuevo e implica actividad según establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.